

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE CROMO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS DO PROCESSAMENTO DE COURO**

LEANDRO BRUNS

FLORIANÓPOLIS

2004

LEANDRO BRUNS

**ESTUDO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE CROMO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS DO PROCESSAMENTO DE COURO**

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em
Química, do Departamento de Química, Universidade
Federal de Santa Catarina - UFSC

Coordenador de estágio: Prof^a. Iolanda da Cruz Vieira

Orientador: Prof^a. Haidi D. Fiedler e Prof. Faruk Nome

Florianópolis

2004

LEANDRO BRUNS

ESTUDO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE CROMO EM RESÍDUOS SÓLIDOS DO PROCESSAMENTO DE COURO

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de
Bacharelado em Química, no Curso de Química, Departamento
de Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Coordenadora de estágio : Prof^a Iolanda da Cruz Vieira

Orientador : Prof. Faruk Nome

Orientadora : Prof^a. Haidi D. Fiedler

BANCA EXAMINADORA

Prof. Mauro Laranjeira

Anderson S. Ribeiro

FLORIANÓPOLIS

2004

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Egon Bruns e Mirna Doroti Bruns, por todo apoio, carinho, incentivo e amor que recebi ao longo de toda a vida e que jamais esquecerei.

Aos meus irmãos, Daniel Fabricio Bruns e Camile Rebeca Bruns, por serem grande exemplo de força e garra, por estarem sempre ao meu lado fortificando ainda mais nossa amizade.

A Elisa Cristina Vidotto por me fazer sentir especial e por todo amor e carinho que recebi.

Aos meus irmãos de coração Rodrigo, Elton, Marcos, Alessandro, Jonatha e tantos outros que a tantos anos fazem parte da minha vida, compartilhando de grandes momentos, tornando nossa amizade tão duradoura.

A professora Haidi Fiedler e ao professor Faruk Nome pela oportunidade que recebi, pelos ensinamentos, críticas, elogios, dedicação e apoio.

Aos meus grandes amigos e amigas do LACFI por tudo que fizeram por mim e por todos os momentos que passamos, em especial ao Aloísio, José Luiz e Gizelle.

Ao professor Valfredo T. Fávere por ceder a absorção atômica que foi fundamental para realização deste trabalho.

A Central de Análises da UFSC pelas análises prestadas, em especial a Jucélia B. Dário, Denyo Silva e Renata F. Martins.

A todos os professores da Ufsc e da Furb pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação como químico e como cidadão.

Sumário

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Cromo, suas espécies químicas e a relação com a geração de resíduos líquidos em diferentes processamentos industriais.....	3
I.2. Cromo e a indústria do couro.....	5
I.3. Destinos possíveis para os resíduos de couro curtidos ao cromo....	8
I.4. Principais propostas de extração de cromo de resíduos de pele bovina e caprina.....	9
I.5. Determinação de cromo por Espectroscopia de Absorção Atômica	11
I.5.1 Métodos de correção de Background.....	14
II. OBJETIVOS.....	16
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
III.1. Instrumentação.....	16
III.2. Limpeza de vidraria.....	16
III.3. Soluções e reagentes.....	17
III.4. Procedimentos analíticos.....	17
III.4.1. Preparação dos padrões de cromo.....	18
III.4.2. Preparação das amostras (mineralização).....	18
III.4.3. Leitura dos padrões e das amostras.....	18
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
IV.1. Preparação da curva padrão do cromo.....	19
IV.2. Determinação de cromo no couro.....	20

IV.3. Determinação de Proteína.....	21
IV.4. Estudo de metodologias para extração de cromo do couro.....	21
IV.4.1. Extração de cromo com ácidos a frio.....	22
IV.4.2. Extração de cromo com ácidos a quente.....	23
IV.4.3. Extração com base a quente.....	23
 V. CONCLUSÕES.....	 26
 VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 27

Lista de símbolos e abreviaturas

VOC - Volatile organic compounds	I _{tr} - Intensidade da luz transmitida
HAP - Hazardous air pollutant	A - Absorbância
TCE - Tricloroetileno	Φ _{tr} e Φ _o - Fluxos de radiação
pH - Potencial hidrogenionico	X _v - Coeficiente espectral de absorção atômica
Eh - Potencial de oxi-redução	N - Número total de átomos livres
°C - Graus Celsius	mg - miligrama
% - Porcentagem	nm - nanómetro
JALCA - Journal of the American Leather Chemists Association	μΩcm ⁻¹ - micro siemens por centímetro
AAS - Atomic absorption spectrometry	mL - mililitro
Ge - Peso estatísticos dos estados atômicos excitados	v/v - volume/volume
Go - Peso estatísticos dos estados atômicos fundamental	ppm - parte por milhão
Ee e Eo - Energias correspondentes aos dois estados	mA - miliampere
K - Constante de Boltzmann	g - gramas
T - Temperatura em Kelvin.	min - minutos
Io - Intensidade da luz incidente	w/w - massa/massa

Lista de figuras

Figura 1 – Processos de beneficiamento do couro.....	7
Figura 2 – Aplicação do efeito Zeeman nas direções transversais e longitudinais em relação ao atomizador.....	15
Figura 3 – Representação esquemática do procedimento analítico.....	17
Figura 4 – Curva de calibração do cromo.....	19
Figura 5 – Extrações a frio com diferentes ácidos.....	22
Figura 6 – Esquema de extração de cromo, etapa 1.....	24
Figura 7 – esquema de purificação de cromo, etapa 2.....	25

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na absorção atômica.....	19
Tabela 2 – Determinação de cromo em aparas de cromo.....	20
Tabela 3 – Determinação dos padrões de proteína.....	21
Tabela 4 – Análises das frações obtidas nas etapas 1 e 2.....	26

Resumo

A cada ano novas tecnologias são implementadas para reduzir a geração de resíduos tóxicos. Nos últimos anos a indústria do couro tem tentado substituir o uso de cromo, embora sem sucesso, já que nenhum outro processo de curtimento confere ao couro as qualidades do tratamento feito com cromo (III).

Os resíduos sólidos de couro curtido ao cromo obtido durante o processo constituem um sério problema, sendo que a produção anual de resíduos perigosos do setor de curtumes é de cerca de 340 toneladas.

As hipóteses de valorização dos resíduos de couro englobam a reciclagem dos mesmos para a produção de materiais mistos que possuem várias aplicações. Assim, é necessário avaliar a possibilidade de implementação de métodos de tratamento e reciclagem alternativos para os resíduos industriais da indústria de curtume.

O presente estudo compara extratores ácidos em diferentes condições e mostra que ácidos orgânicos são mais eficientes na remoção do cromo (III) do que ácidos inorgânicos.

A utilização de MgO foi empregada para hidrolisar as aparas, sendo este procedimento proposto para separação do cromo (III) e parte da proteína. Outras hipóteses também podem ser avaliadas, como por exemplo, a reutilização do cromo em processos de curtimento apenas por dissolução em meio ácido.

Cabe lembrar que, independentemente da alternativa selecionada no tratamento das aparas, ainda a mesma deverá ser testada em escala piloto.

I. Introdução

Desde 1976, ano que ocorreu a primeira conferência internacional de tecnologias sem geração de resíduos, patrocinada pelas Nações Unidas da Comissão Econômica da Europa, principalmente nos países ricos, vêm crescendo os esforços para minimizar a produção de resíduos (Cot et al., 1999).

A química ocupa uma posição central nos diferentes processos que devem ser atualizados nas diversas indústrias que fazem parte do sistema econômico de qualquer país competitivo no mercado atual. Nesse sentido, o químico passa a ter um papel de destaque, já que ocupa uma posição central no processo industrial moderno. Ele está à procura de soluções e/ou minimizações dos problemas ambientais ou à busca de novos processos (os denominados processos tecnológicos verdes) com tecnologias cada vez mais eficientes e sem implicações negativas para os operadores ou técnicos que as aplicam, bem como para a área de impacto dos diferentes processamentos industriais envolvidos. Atualmente, muitas universidades no Brasil e no exterior preocupam-se em criar departamentos, divisões, institutos tecnológicos com linhas de pesquisa específicas para gerar produtos e novas tecnologias que substituam, por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (VOC, *volatile organic compounds*), poluentes aéreos perigosos (HAP, *hazardous air pollutant*) ou solventes clorados como o tricloroetileno (TCE) (Purdue University, 2003). Também existe a preocupação, cada vez mais acentuada, com o descarte de efluentes líquidos contendo contaminantes e/ou micropoluentes cancerígenos e/ou tóxicos. Essa preocupação deriva, sobretudo, do medo do castigo, já que existem muitas potenciais (vinculadas à existência ou não da fiscalização nacional), cada vez mais assustadoras, para os casos de poluição dos recursos hídricos. O investimento em mudanças dos processos industriais considerados clássicos, que tem como resultado a redução de efluentes e/ou resíduos tóxicos (sejam eles líquidos, gasosos ou sólidos), ou a substituição de solventes e/ou reagentes perigosos por substâncias químicas inócuas, demora a atrair empresários. A explicação mais provável para esse desinteresse está aliada à idéia de que a preservação da natureza e a qualidade de vida das futuras gerações não são retornos palpáveis.

Encontram-se disponíveis na bibliografia vários resultados de universidades que trabalham em parceria com empresas que se dispuseram a implementar mudanças

qualitativas em seu processo produtivo (Purdue University, 2003; University of Hertfordshire, 2003) mostrando que, apesar do investimento inicial, a implementação desse tipo de conduta pode trazer benefícios em forma de redução de custos de produção. De fato, processos da Química Verde tendem a ser, depois de implantados, também lucrativos, tendo como beneficiários tanto os empresários quanto a natureza. Assim, é importante que esse tipo de pesquisa, ainda incipiente, seja prioritariamente implementado entre as indústrias brasileiras (Anastas e Warner, 2000).

O presente trabalho, está dividido em duas partes. A primeira apresenta o resultado da revisão bibliográfica realizada com dois objetivos: i) conhecer quais as alternativas existentes em relação as propostas de extração de cromo de resíduos, especificamente na indústria de processamento de pele de bovinos, caprinos, etc., bem como no que se refere a posterior aplicação de suas frações, por exemplo, proteínas, cromo, etc. Com respeito a este fato, deve-se destacar que a indústria do couro, nos últimos anos, tem tentado substituir o uso deste elemento no seu processo sem sucesso, já que somente o cromo confere a qualidade que nossos utensílios de couro oferecem, no sentido de permanecerem por muitos anos sem incrustações e proliferações de fungos, bactérias etc. De fato, o produto gerado é termicamente estável e resistente a putrefação, e ainda, o cromo conferem uma maciez, que até o momento não se obteve qualidade comparável, com nenhum dos produtos testados. (Portavela, 1991; Comunicação Pessoal, 2002); ii) conhecer um pouco da indústria do couro e sua relação com a geração de resíduos contendo cromo.

Na segunda parte apresenta-se os resultados do trabalho experimental realizado para extrair cromo de amostras de resíduos de uma indústria de couro, denominadas de aparas de couro após o tratamento com cromo. Também, devido a complexidade química que apresentam as amostras de aparas de couro são apresentados, de forma resumida, os aspectos mais importantes relacionados a técnica analítica utilizada para determinação de cromo.

I.1. Cromo, suas espécies químicas e a relação com a geração de resíduos líquidos em diferentes processamentos industriais.

O cromo é encontrado nos estados de oxidação entre (I) e (VI). O cromo ocorre em ambientes naturais como Cr (VI) e Cr (III), de forma antropogênica ou proveniente de uma

fonte natural. Quantidades traço de Cr são necessárias na dieta dos mamíferos e uma pequena quantidade de Cr (III) é conhecida por ser um nutriente essencial para humanos, bem como importante para o metabolismo da glicose. Entretanto, a natureza tóxica dos íons Cr (VI) é atribuída ao seu alto potencial de ionização, e, ainda é um conhecido carcinogênico em animais. Quando ingerido, pode-se ter sérias conseqüências na saúde, incluindo tumores, úlceras e alteração na cadeia do DNA (Felter e Dourson, 1997; Brigatti *et al.*, 2000). Concentrações tóxicas de Cr(VI) são encontradas em diferentes efluentes industriais e em alguns ambientes geoquímicos. Como contaminante, o Cr(VI) pode ser encontrado em sedimentos (Shine *et al.*, 1995), efluentes de curtumes (Milacic e Stupar, 1995) e em água atmosférica (Seigneur e Constatinou, 1995).

O Cr(III) é um agente redutor, enquanto o Cr(VI) é fortemente oxidante. O Cr(III) quando comparado com o Cr(VI), observa-se que embora seja o mais estável, quando em soluções alcalinas, é facilmente oxidado para espécies contendo o íon Cr(VI). Assim, para concentrações de cromo total, comumente encontrada em efluentes líquidos da galvanoplastia, a distribuição das espécies esperada será dependente da faixa de pH. Estudos realizados neste tipo de efluentes mostram altas concentrações da espécie de CrO_4^- , quando o pH é superior a 5 (Lee, 1995). Muitas indústrias que sabem da possível presença de Cr(VI) em seus efluentes líquidos, por exemplo, os casos citados anteriormente e, também soluções de cromatos que são adicionadas nas águas das torres de resfriamento em algumas termoeletricas (Tsalev & Zaprianov, 1983), possuem tratamentos convencionais de seus efluentes para reduzir o Cr(VI) para Cr(III), em níveis permitidos pela legislação, já que para a forma Cr(III) ela é menos rigorosa (Brasil. Decreto – lei nº 9.433, 1997).

Atualmente existem muitos trabalhos que apresentam propostas referentes ao tratamento de efluentes líquidos contendo cromo. Por exemplo, a utilização de biomassa industrial para precipitação de metais nos efluentes das indústrias de couro, de papel e em processos minerais (Sekhar *et al.*, 1998), parece ser uma alternativa muito atrativa já que, requer pouco reagente, e precipita completamente os metais presentes, isto é, podendo chegar a níveis muito baixos e, portanto gerando resíduos tóxicos. No entanto, este tipo de procedimento deve ser muito bem monitorado, já que a qualidade do desempenho da precipitação de metais como cromo (III) e (VI), cálcio, níquel e ferro é regulada pelo pH ótimo de precipitação, que variará para cada um deles.

Através destes estudos pode-se evidenciar que dependendo das cargas de entrada de tratamentos conhecidos como convencionais (p. ex. coagulação química e filtração), após os mesmos, é possível que ainda existam Cr (VI), juntamente com Cr (III), nos efluentes que são despejados no ambiente. Também, cabe informar que, o caso especial do processamento de couro se destaca pelas elevadas concentrações iniciais de Cr (III), onde mesmo a presença deste elemento no efluente que será descartado no ambiente deve ser avaliada cuidadosamente, já que o Cr (III) pode ser tóxico em altas concentrações, e, quando lançado no ambiente natural poderá sofrer oxidação dependendo das condições de oxi-redução (Eh) presentes no sistema. Atualmente, com o aumento da busca, pelas indústrias, da certificação (registro da qualidade, p. ex. ISO 14000) de sistemas de gerenciamento ambiental, as mesmas buscam uma maior eficiência nos processos de tratamento de efluentes líquidos e, portanto, passam a ter que considerar a presença de Cr (VI) e Cr (III) em equilíbrio termodinâmico. Utilizando-se os métodos convencionais de tratamento existe a necessidade de aumentar a eficiência dos mesmos (Convigton, 1997), buscando alternativas mais sofisticadas para aumentar a qualidade dos efluentes, visando recuperar espécies metálicas em solução ou até reutilizar as águas no complexo industrial, tornando as empresas mais competitivas já que o tratamento, torna-se a longo prazo, um benefício para as indústrias (Fritzen, 2002).

A alternativa de propor novos métodos de curtimento, visando o reaproveitamento do cromo e maior esgotamento do banho ajuda a diminuir a emissão de poluentes dos curtumes ao meio ambiente. Cita-se como exemplo o caso precipitação do cromo no efluente realizada com óxido de magnésio, onde a separação é realizada de forma simples, através da precipitação de hidróxido de cromo. O posterior tratamento com ácido sulfúrico resultará em sulfato de cromo, o qual é utilizado nos banhos de curtimento (Sundar et al., 2002). Outros casos são apresentados na seção I.4 (Principais propostas de extração de cromo de resíduos de pele bovina e caprina).

No entanto, com respeito aos resíduos sólidos contendo cromatos, nota-se que: i) o interesse industrial pelo cromo se explica, porque além de suas aplicações na galvanoplastia, por ser extensivamente empregado em ligas com ferro e com metais não-ferrosos e em revestimentos obtidos por eletrodeposição, se destaca pelas suas

características anti-biocrustantes e, ii) são freqüentemente armazenados pelas indústrias que o geram.

Atualmente, estima-se uma produção anual de resíduos perigosos do setor de curtumes de cerca de 340 toneladas (Projeto couro, 2002).

As hipóteses de valorização dos resíduos de couro englobam a reciclagem dos mesmos para produção de materiais mistos de plástico e couro, aglomerados e outros produtos que podem ser utilizados em isolamento térmico ou acústico, placas para revestimento de pavimentos, palmilhas para calçados etc.

Assim, é necessário avaliar a possibilidade de implementação de métodos de tratamento e reciclagem alternativos para os resíduos industriais da indústria de curtume (Curtis, 1986).

I.2. Cromo e a indústria do couro

O Cr (III) é o agente principal na indústria de curtimento de couro. Ele é responsável pelo processo de estabilização química, sendo assim utilizado na operação central da indústria de couro. Esta indústria necessita de muita água, por este motivo estão localizadas na beira de rios, o que causa grande contaminação hídrica.

A necessidade da utilização de compostos de cromo, visando a melhoria da qualidade do couro, está relacionada, provavelmente, com o aspecto bioquímico do cromo de reagir com proteínas. O curtimento de couro é a transformação do colágeno da pele em couro através do entrelaçamento das protofibrilas do colágeno.

As fases mais importantes na fabricação do couro são três (Portavella, 1991):

1) *Limpeza*

É uma fase durante a qual se elimina da pele o necessário para obter o produto final. Isto se realiza em meio aquoso e requer volumes consideráveis de água.

2) *Curtimento (estabilização)*

A pele saída da etapa de limpeza tem um aspecto branco e resbaladiço, próprio da tripa. Se não secá-la, entra facilmente em fermentação. Quando seca fica dura e rugosa. Portanto, para poder utilizá-la precisa ser transformada mediante o curtimento.

Este é um processo de estabilização química e é a operação central da indústria de curtidos. Aqui, também, se trabalha com volumes importantes de água.

Nessa fase, são usados sais de cromo. É efetuado geralmente após o píquel.

No curtimento, as peles incorporam 2,5% a 3 % de cromo. O couro curtido com cromo possui excelente estabilidade hidrotérmica.

O cromo serve como curtente único ou combinado. Dá tonalidades intensas e tem boas propriedades de resistência.

Fatores que influenciam – no curtimento com cromo – o couro:

- a) **pH** – quanto maior o pH, maior a reatividade da pele com os sais de cromo. Para a deposição ser uniforme inicia-se com pH baixo e depois se eleva. Com pH baixo o couro fica vazio. Com pH elevado o couro fica macio, seco ao tato e cheio. Com o pH muito alto, torna-se áspero.
- b) **Temperatura** – quanto maior a temperatura, maior a adsorção dos sais.
- c) **Sais neutros** – provenientes do píquel, podem exercer desentumescimento muito acentuado diminuindo a capacidade de combinação da pele com os complexos de cromo presentes. Produz couros vazios e flancos sem corpo.
- d) **Sais mascarantes** – menor possibilidade de combinação com os grupos ativos da substância dérmica, aumentando a penetração e diminuindo a fixação.

O processo de curtimento é favorecido pelo pequeno volume do banho, temperaturas mais altas, maior tempo, maior basicidade e menor teor de sais neutros. Empregando essas técnicas é possível aumentar o grau de fixação do cromo a 80%-85%.

O processo e a quantidade de cromo utilizada nos curtimentos varia muito. Geralmente o processo é o seguinte :

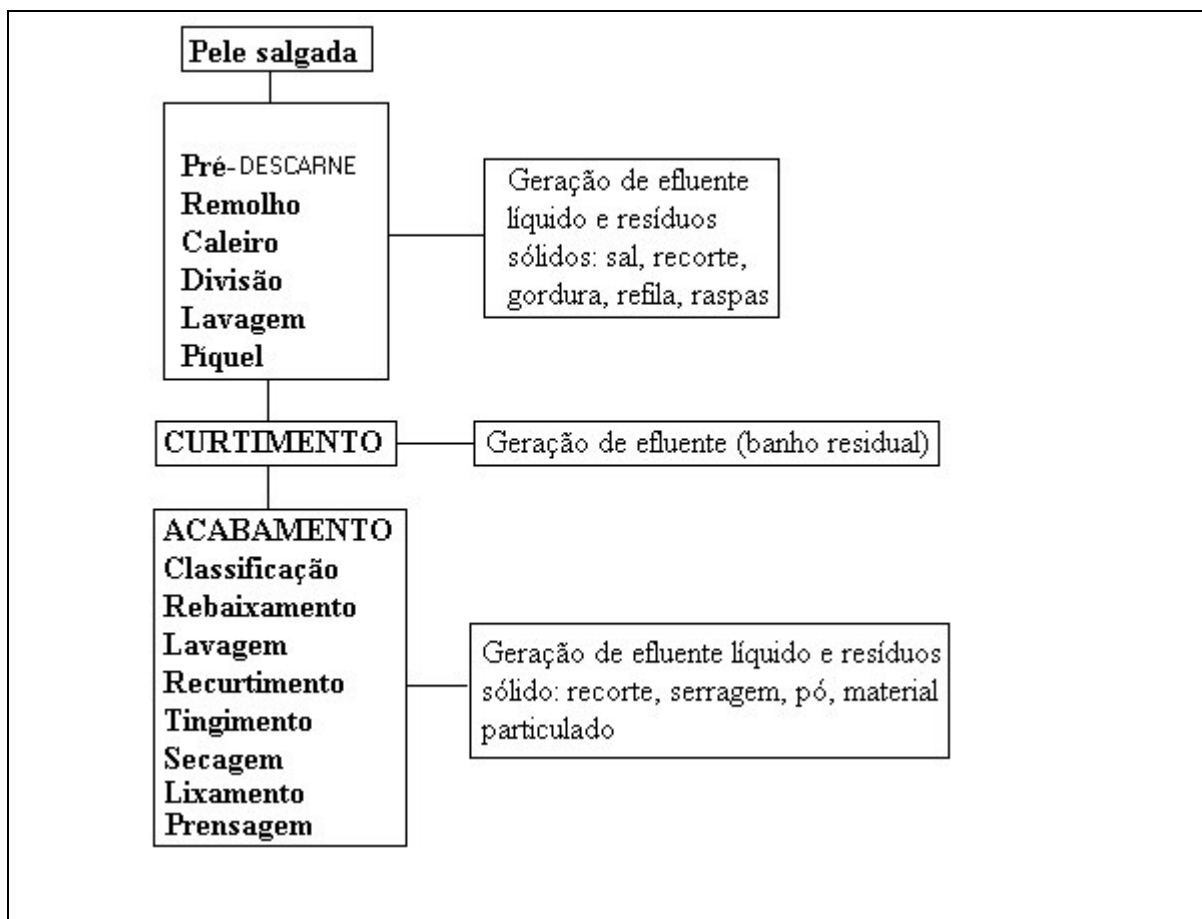
- adicionar 4,1% de sais de cromo com 33% de basicidade e 26% de Cr_2O_3 ;
- rodar 3,5 horas;
- pH = 2,8;
- adicionar 1,8% cromo autobasificante;
- 20% Cr_2O_3 – Bayer
- rodar 8 horas – 49°C a 50°C;
- deixar o banho no fulão até o dia seguinte – pH = 4,0

3) A Tintura e os Acabamentos (embelezamento)

Para a pele obter um acabamento com certa beleza se realiza a fase de tintura, que são feitos em banhos aquosos abundantes. E, para finalmente ter um acabamento definitivo, ocorrem diversas operações físico-químicas que se chamam trabalhos de acabamento.

A Figura 1 mostra os processos acima citados em detalhes.

Figura 1 – Processos de beneficiamento do couro



Fonte: Projeto Couro - Curtumes Integrados ao Meio Ambiente – 1998

Os resíduos de couro curtido ao cromo obtido durante o processo de preparação do couro ou nos processos subsequentes de transformação, constituem atualmente um problema para nossos industriais.

I.3. Destinos possíveis para os resíduos de couro curtidos ao cromo

As hipóteses de valorização dos resíduos de couro englobam a reciclagem dos mesmos para a produção de materiais mistos de plástico e couro, aglomerados de couro e outros produtos, fabricação de tecidos mistos de couro e outras fibras.

As aplicações dos aglomerados produzidos vão do isolamento térmico ao acústico, placas para revestimento de pavimentos e palmilhas para calçados. No entanto, a fabricação de produtos certificados em termos de qualidade, com o mercado, é difícil devido a elevada variabilidade de propriedades tais como o teor da umidade e a eventual possibilidade de mobilização do cromo contido nesses resíduos por lixiviação e/ou emissão gasosa em caso de incêndio.

Com relação a hipótese da produção de energia por biometanização, do ponto de vista econômico, não se apresenta muito viável, já que se opõe ao que se refere a um dos objetivos dos processos de curtimento com cromo, que vem a ser a obtenção de um produto termicamente estável e resistente a putrefação.

No que diz respeito à produção de energia e recuperação do cromo, a combustão controlada (para a redução da produção de dioxinas e da transformação do Cr^{+3} em Cr^{+6}) parece bastante promissora, pois, além de trazer uma mais valia sob a forma de energia, permite ainda recuperar o dicromato das cinzas e reutilizá-lo para a recuperação de sais de cromo. No entanto, a desconfiança das populações, fruto por vezes do desconhecimento dos processos e de anos de mau relacionamento com algumas unidades produtoras de cimento já implantadas, torna esta técnica de tratamento menos aceitável do ponto de vista social.

Uma outra possibilidade consiste na obtenção de colágeno para a indústria cosmética e fotográfica, com a possibilidade de recuperação do cromo sob a forma de precipitado ou sais para a posterior reutilização.

Tendo em vista que a constituição da pele bovina é composta, em sua maioria, por água (64%) e proteínas (33%), o que trataremos de agora em diante neste trabalho, é na possibilidade de extração completa do cromo do couro, para a reutilização dos sais de cromo e na produção de fertilizantes e rações com o couro livre de cromo.

I.4. Principais propostas de extração de cromo de resíduos de pele bovina e caprina

Cabeza e colaboradores (Cabeza et al., 1999) informam que por muito tempo a indústria do couro tem reconhecido como um problema os resíduos sólidos que elas produzem que contêm cromo. No entanto, somente nos últimos anos, com a pressão realizada pelas autoridades ambientais é que existe o interesse por parte da indústria do couro em encontrar um processo de reciclagem para estes resíduos. Este mesmo grupo de pesquisadores publicou no periódico JALCA (Cot et al., 1999; Taylor et al., 1999; Cabeza et al., 1999) uma seqüência de trabalhos onde relatam diferentes sugestões para a recuperação de cromo de couro animal.

Cabeza et al. apresentam uma proposta de hidrolisar a pele bovina produzindo hidrolizados, gelatinas e sulfato do cromo. Estes autores realizam uma simulação de um processo industrial com estimação do custo efetivo e testes da reutilização do cromo no processo de curtimento em varias concentrações. O procedimento apresentado envolve duas etapas. Na primeira, o procedimento é realizado na temperatura de 72°C, onde cromo com água, mais surfactante e óxido de magnésio são misturados por 6 horas. Por centrifugação é separada a gelatina e uma pasta de cromo. Na Segunda etapa, esta pasta de cromo é tratada a quente com água, surfactante, óxido de magnésio e enzima, que posteriormente serão centrifugados e, realizada a separação do sólido de cromo e o material hidrolisado. O cromo resultante é tratado e purificado, eliminando resíduos orgânicos e outras impurezas.

Todos os produtos obtidos deste tratamento são analisados e testados suas propriedades físico-químicas, obtendo resultados reprodutivos de acordo com cada teste. Com relação à extração de proteína, o trabalho relata que os resultados obtidos apresentaram um rendimento abaixo do esperado. As propriedades da gelatina e dos hidrolizados dos vários banhos foram muito similares. O tratamento de purificação do cromo não apresentou grandes dificuldades e as propriedades do sal de cromo não são alteradas.

É importante salientar que, a reutilização do cromo no processo de curtimento, em qualquer concentração, não apresentou modificação nas propriedades do couro (Carrio et al., 1999).

Também, em relação a gelatina proveniente de aparas de couro curtidas, estas podem ser modificadas quimicamente para se conseguir uma aplicação prática e se obter

um maior valor agregado. As propriedades que a gelatina comercial deve apresentar simultaneamente (ou uma em particular) são: i) formação de gel; ii) estabilizante de emulsão; iii) estabilizante de espuma; iv) floculante; v) formação de filme, vi) propriedade adesiva e, vii) proteção coloidal. Qualquer modificação na estrutura da proteína modifica as propriedades do composto.

Também foram estudadas reações de substituição em diferentes sítios reacionais em proteínas chamadas de polifuncionais para alcançar determinadas propriedades desejadas. Várias amostras de proteínas provenientes do processo de curtimento do couro foram quimicamente modificadas com glutaraldeído, glioxal e carbodiimida. Cada gelatina modificada apresenta propriedades características e possuem aplicações de acordo com estas propriedades (Cabeza et al., 1999).

Outro procedimento estudado é a decromação baseada na oxidação do cromo (III) a cromo (VI) por peróxidos em meio alcalino, com posterior purificação da gelatina formada utilizando ultrafiltração e osmose reversa. Este processo torna possível a reutilização do cromo, em forma de sal, durante o processo de curtimento. Além disto, pode-se obter material colagênico e gelatinas com baixas concentrações de cromo. De fato, dependendo do processo utilizado, foram obtidas gelatinas isentas de cromo, tornando-se um material de alto valor agregado. Este tipo de material pode ter aplicações em diferentes setores industriais como: na medicina por meio da preparação de fármacos, em cosméticos, na indústria de papel, e de cola, etc (Cot et al, 1999).

A decromação de aparas do couro utilizando ácido oxálico, cítrico e tartárico 2 % apresentou um bom rendimento, porém os níveis de extração podem chegar de 70 a 90 %. O processo otimizado é alcançado nas condições reacionais ideais, tais como: i) a proporção de cromo / ácido extrator: 1:2,5; ii) proporção volume do banho / massa de couro: 100%; tempo de extração de 3h em uma temperatura de 80 °C e aproximadamente pH 4. O ácido tartárico possui menor rendimento na extração de cromo, sendo o oxálico e cítrico melhores extratores. O ácido cítrico possui algumas vantagens em relação ao ácido oxálico, baixo custo e não tóxico ao meio ambiente. A precipitação do cromo pode ser feita com hidróxido de cálcio, óxido de magnésio, hidróxido de sódio ou algo similar. Porém, o óxido de magnésio e o hidróxido de sódio possuem vantagens como menor volume do

precipitado, maior rendimento, menor tempo de precipitação e maior pureza do precipitado (Brown et al., 1986).

I.5 Determinação de cromo por Espectroscopia de Absorção Atômica

Esta técnica foi a selecionada, já que é rápida e pode ser facilmente automatizada e requer métodos simples para preparação da amostra para determinação e, devido a isto, é muito utilizada na rotina das indústrias.

As determinações de cromo nas amostras em estudo apresentaram concentrações elevadas e com relação as interferências encontradas, todas relacionadas com o tipo de matriz das amostras, devido as altas concentrações de cromo presente nas mesmas, foram corrigidas pela diluição das amostras.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é a medida da absorção da radiação ótica por átomos no estado gasoso. Portanto, para que o processo de absorção atômica ocorra, é necessária a produção de átomos livres no estado fundamental (Cienfuegos e Vaitsman, 2000). O fenômeno de absorção de luz tem sido investigado desde o início do século 18, tendo por base princípios do queimador de Bunsen e o espectroscópico primitivo de Kirchhoff.

A população relativa de átomos neutros, no estado fundamental (N_0), e a população no estado excitado (N_e) numa dada temperatura da chama pode ser estimada através da expressão de Maxwell-Boltzmann:

$$N_e/N_0 = G_e/G_0 \cdot e^{-(E_e - E_0)/KT}$$

onde G_e e G_0 representam os pesos estatísticos dos estados atômicos excitados e fundamental que indicam a probabilidade do elétron residir num dado nível de energia ; E_e e E_0 as energias correspondentes aos dois estados; K a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

A lei de Lambert sofreu um exame metuculoso da Lei de Beer e, atualmente é usada na forma (Welz, 1985):

$$A = \log (I_0 / I_{tr}) = k \cdot c \cdot d$$

I_0 = intensidade da luz incidente e I_{tr} = intensidade da luz transmitida

Portanto:

A = absorbância = logaritmo de sua transmitância recíproca

Que é proporcional a concentração da absorção da substância em análise (c), na espessura da camada absorvida (d).

Assim, para medir a absorção atômica, utiliza-se a equação que, com base no anteriormente mencionado transforma-se na conhecida lei de Beer - Lambert, que é usada, depois de re-arranjada e derivada, sendo usada na forma:

$$A = \log \Phi_o / \Phi_{tr} = 2,303. X_v. N l$$

Φ_{tr} e Φ_o são fluxos de radiação, depois e antes de passar através da camada de comprimento, l.

X_v = coeficiente espectral de absorção atômica e N = número total de átomos livres. Portanto, a absorbância é diretamente proporcional a N , que é o número total de átomos livres presentes na amostra em análise.

A espectroscopia de absorção atômica em chama é uma técnica muito comum para detecção de metais e metalóides em amostras ambientais. A técnica baseia-se no fato de que os elementos metálicos e alguns metalóides (por exemplo, As) no estado fundamental absorvem luz em um comprimento de onda específico. Os íons em solução são convertidos ao estado fundamental por uma chama, e a promoção de elétrons de níveis energéticos fundamentais para níveis excitados se dá através de uma fonte externa específica para cada elemento em questão.

Cabe informar que na bibliografia estudada e em outras (como por exemplo, SKOOG, 1991) encontram-se com maiores detalhes todos os aspectos referentes as principais características desta técnica. Um aspecto importante é que a velocidade de fluxo da amostra é afetada por características como viscosidade, tensão superficial, temperatura e densidade da amostra, pressão do gás de nebulização e dimensões do capilar de nebulização. Entre todos estes fatores o mais importante é a viscosidade (Fiedler, 1995).

Considera-se em absorção atômica interferência qualquer efeito capaz de alterar a concentração de átomos no estado fundamental na chama e, em consequência, a absorção. Como a absorção atômica é uma técnica onde a amostra é comparada com uma série de padrões, deve-se ter certeza de que padrões e amostra reagem do mesmo modo. Caso contrário pode-se obter resultado afastado do valor real.

As eventuais interferências devem ser reduzidas, utilizando-se amostras e padrões semelhantes, e identicamente nebulizados e atomizados.

As interferências são classificadas como:

- Espectral - observada quando a medida da radiação absorvida é erroneamente mais alta devido à absorção de uma espécie que não seja o elemento de interesse.
- Química – na maioria dos casos afeta a eficiência da dissociação da amostra na chama durante a formação dos átomos no estado fundamental. Na etapa da atomização, se uma quantidade suficiente de energia não for fornecida, os componentes termicamente estáveis não serão decompostos e interferências químicas irão ocorrer.

No entanto, como os níveis de trabalho são relativamente altos (na ordem de percentagem ou mg de cromo por grama de amostra), sendo necessário sempre diluir a amostra. Portanto, as amostras foram determinadas em condições muito similares a reta de calibração).

No presente estudo se dará ênfase a apenas aos aspectos que se relacionam com os problemas evidenciados no momento de realizar a determinação das amostras de couro (totalmente mineralizada), ou das soluções com frações de cromo e seus reagentes extratores. Como o interesse deste trabalho é avaliar o rendimento da extração, considera-se aceitável a possibilidade de ocorrência da falta de exatidão devido a possíveis interferências químicas, porém, devido aos cuidados tomados, as determinações apresentaram elevada precisão e exatidão.

Assim, os cuidados empregados aqui foram em utilizar determinações em dois tipos de equipamentos, sendo que um deles está equipado com um corretor de interferências aplicando o efeito conhecido como Zeeman.

Além das interferências citadas, deve-se considerar, para as determinações por espectrometria de absorção atômica, os efeitos provocados pela absorção de fundo ou “background”.

A absorção de fundo é causada por dois fatores principais. O primeiro corresponde ao espalhamento da luz por partículas na chama; e o segundo, à absorção não específica de irradiação proveniente de lâmpadas ou fontes primárias (Cienfuegos e Vaitsman, 2000).

I.5.1 Métodos de correção do fundo

Os corretores de fundo ou background são sistemas que têm a finalidade de corrigir absorção específica das amostras e, em geral, os equipamentos disponíveis no mercado apresentam dois tipos de sistemas de correção:

Corretor de fonte contínua:

O corretor de fundo mais freqüentemente usado é equipado com arco de deutério como fonte de radiação contínua. A absorbância total se quantifica pelo comprimento de onda (λ) emitida para um elemento específico. A absorbância não específica se mede com a lâmpada de Deutério, que emite em contínuo.

A radiação da lâmpada de cátodo oco é absorvida pelo analito e pelo fundo, e a radiação da lâmpada de arco de deutério se absorve exclusivamente pelo fundo, isso pode ser diferenciado, pois a radiação entre elas é de intensidade muito grande, na ordem de 100 vezes.

Só a absorção do fundo será lida usando a fonte contínua, de modo que, com a lâmpada do elemento mede-se o sinal total, e com a lâmpada de arco de Deutério o fundo. A diferença dos dois sinais, usando modulação independente para cada um deles, permite a correção automática do fundo. A correção por Deutério consegue compensar cerca de 90% dos problemas analíticos em AAS. No entanto, para o caso do cromo este tipo de correção não é efetiva, já que é determinado na região de 350 nm,.

Aplicação do efeito Zeeman:

Este efeito consiste no desdobramento das linhas do espectro atômico no momento em que os átomos estão submetidos a um intenso campo magnético.

Quando os elementos são submetidos a um campo magnético suficientemente forte, as linhas de emissão dividem-se em linhas menores à volta da linha principal, com a particularidade de ficarem polarizadas, fazendo uma correção espacial e longitudinal da onda. Se a radiação luminosa proveniente da lâmpada de cátodo oco estiver polarizada, quando da aplicação do campo magnético, a radiação absorvida só conterà informação do fundo. Assim, modulando o campo magnético poderemos efetuar leituras do sinal total e do sinal do fundo. A diferença integrada de ambos será o sinal do analito.

O efeito Zeeman pode dar-se em duas circunstâncias: ser normal, quando o desdobramento ocorre em três componentes e, anômalo, quando o desdobramento é de mais de três componentes (Welz, 1985). O mais comum é que os equipamentos apresentem campo magnético aplicado na direção longitudinal em relação ao atomizador. Porém, existem equipamentos que possuem o campo magnético que está aplicado na direção transversal em relação ao atomizador.

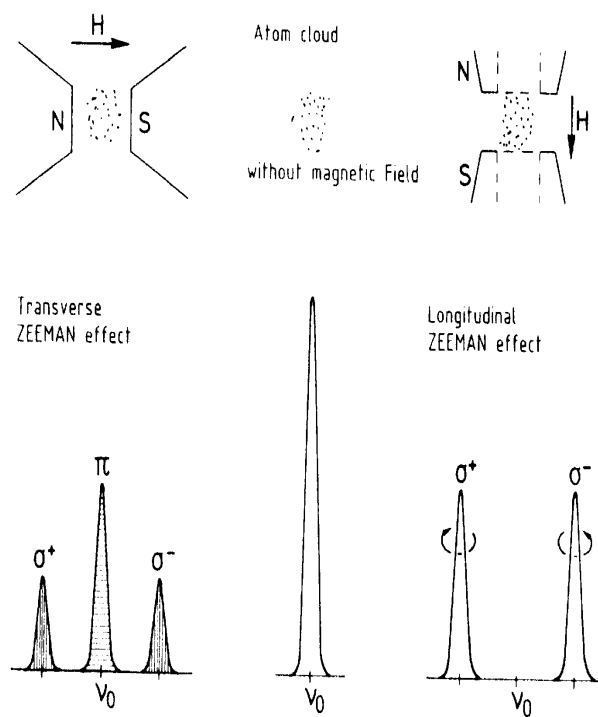


Figure 83. Transverse Zeeman effect (magnetic field perpendicular to the radiation beam) and longitudinal Zeeman effect (magnetic field parallel to the radiation beam).

Fig. 2 - Aplicação do efeito Zeeman nas direções transversais e longitudinais em relação ao atomizador.

O corretor Zeeman em relação ao corretor de fundo contínuo apresenta uma importante evolução técnica: a correção é realizada no espaço e na longitude de onda. No caso do corretor contínuo somente pode ser efetivo em termos aproximados. Além disso, fundos mais complexos, denominados estruturados somente podem ser efetivamente corrigidos com a aplicação do efeito Zeeman (Welz, 1985).

II. OBJETIVOS

O Presente trabalho tem como objetivos: i) quantificar cromo em aparas de couro; ii) identificar e corrigir possíveis interferências da matriz da amostra de aparas de couro para a determinação de cromo total através de AAS; iii) estudar métodos de extração do cromo do couro bovino que sejam economicamente viáveis visando emprego dos mesmos em escalas industriais.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Instrumentação

Um pHmetro Metrohm®, modelo 713 foi utilizado nas determinações do pH.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um AAS (espectrofotômetro de Absorção Atômica) Varian®, modelo EspectraA50 e Hitachi®, modelo 78230 Polarizador Zeeman.

Um sistema Mili-Q NANOpure, modelo D 4744 (Milipore®) com condutividade máxima de $10 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$ foi utilizado para obtenção de água utilizada para preparação das soluções, reagentes e limpeza final de todas as vidrarias utilizadas.

Um banho-maria Dubnoff da Nova Ética modelo 304 foi utilizado para agitação em alguns experimentos. Um liquidificador Skynsen TA-02 foi utilizado para macerar as aparas de couro em alguns experimentos.

Micropipetas Gilson® com capacidade de 1 mL foram utilizadas no preparo de soluções padrões. Os balões volumétricos e pipetas de classe A foram utilizadas.

Uma manta de aquecimento, agitador mecânico Fisaton 713 e uma centrífuga Sigma 2-3 foram usados em alguns experimentos.

As mineralizações foram realizadas em Béquer de 250 mL com aquecimento em uma Chapa da Corning.

III.2. Limpeza da livraria

O método utilizado para limpeza das vidrarias / recipientes denominados como lavagem por arraste, e consiste primeiramente em lavagens com forte água corrente e posteriormente com água destilada. As vidrarias/recipientes são imersas em ácido nítrico 40

% (v/v) por 24 horas e após este tempo, lava-se novamente com água destilada / deionizada até retirar todo o ácido.

III.3. Soluções e reagentes

Ácido clorídrico 37 % (Carlo Erba), ácido nítrico 67% (Dinâmica), ácido sulfúrico p.a. (Vetec), ácido acético glacial (Nuclear), ácido cítrico p.a. anidro (Vetec), ácido oxálico diidratado (Vetec), ácido fosfórico 70 % (Vetec), hidróxido de sódio micropérolas (Vetec), óxido de magnésio p.a. (Vetec), Savinase 16L Type EX (Novozimes), Triton X 100 (Sigma), dicromato de potássio (Vetec).

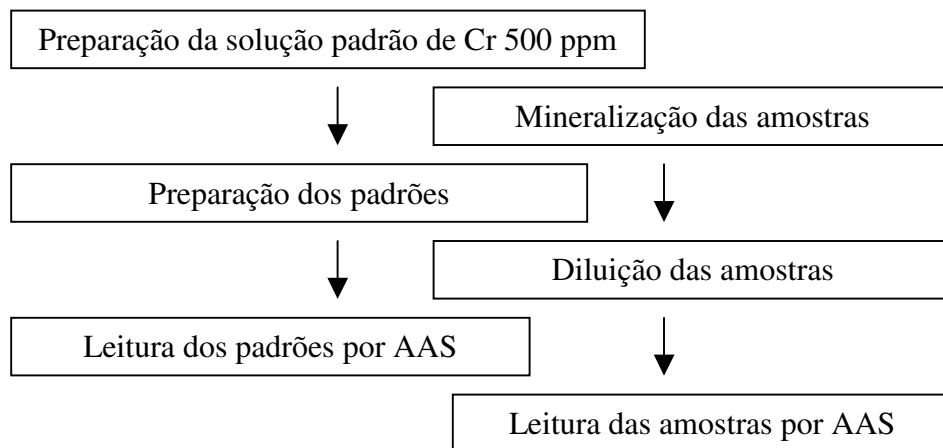
Solução padrão estoque de cromo $0,0192 \text{ mol.L}^{-1}$ (1000 ppm) – Em um bécker de 100 mL, dissolvem-se 0,7073 g de dicromato de potássio em 50 mL de água, transferindo-se para um balão volumétrico de 250 mL. Adiciona-se 12 mL de ácido nítrico concentrado e completa-se o volume com água.

OBS: esta solução tem validade de no máximo 5 meses. Após este período nota-se uma acentuada perda de exatidão nas determinações de cromo que foram verificadas devido ao balanço de massa realizado para todas as amostras analisadas.

Água Régia: uma parte de ácido nítrico 67 % e três partes de ácido clorídrico 37 %. Esta solução deve ser preparada 15 min. antes do uso para se obter melhores resultados. (Morita, 2001).

III.4. Procedimentos analíticos

Fig. 3 - representação esquemática do procedimento analítico



III.4.1. Preparação dos padrões de cromo

A preparação das soluções padrões de cromo para construção da curva de calibração foi feita a partir da solução estoque de cromo 1000 ppm. Foram preparadas soluções de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 ppm, transferindo com uma micropipeta 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL respectivamente para um balão de 100 mL, e adicionou-se 0,5 mL de ácido nítrico concentrado, completando o volume com água.

III.4.2. Preparação das amostras (mineralização)

A determinação do Cromo por AAS requer o preparo da amostra e eliminação da matéria orgânica, pois a mesma pode absorver luz e causar um erro analítico. A eliminação da matéria orgânica pode ser feita por mineralização com ácido a quente.

Em nosso experimento a mineralização foi feita com água régia. Uma quantia de amostra de 10 – 20 mL no caso de soluções e 0,5 a 2 g no caso de sólidos é tratada com 10 - 15 mL de água régia em um Béquer de 250 mL tampado com um vidro de relógio e levado a secar por aquecimento numa chapa quente. O procedimento é repetido até o desaparecimento de toda matéria orgânica, cerca de três a quatro vezes. O cromo remanescente é solubilizado com 3 mL de ácido nítrico concentrado e transferido para um balão de 100 ml, completando o volume com água.

A diluição das amostras foi feita quando necessário, utilizando 0,5 % de ácido nítrico concentrado a cada diluição.

III.4.3. Leitura dos padrões e das amostras

Após a preparação dos padrões / amostra faz-se necessário o condicionamento do aparelho de absorção atômica utilizado para garantir as condições adequadas e específicas desta leitura, já que o mesmo não possui um software instalado (VARIAN, Analytical methods, 1989). Na tabela 1 estão descritas as condições do aparelho para quantificação de cromo utilizados em todos os experimentos.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na absorção atômica

Parâmetro	Condição de trabalho
Mistura comburentes	Ar / acetileno
Comprimento de onda	357,9 nm
Modo de Leitura	Otimização por precisão
Fenda	0,2 nm
Corrente da lâmpada	7,0 mA

Após a leitura e registro dos dados obtidos das soluções padrões, é necessário uma interpretação dos dados segundo a lei de Beer, plotando os dados num gráfico de absorção versus concentração, e ao traçar-se a melhor reta, obtém-se uma equação da reta descrita abaixo:

$$\text{abs} = A + B * \text{conc},$$

Onde A e B são o intercepto no eixo (Y) e coeficientes angular, respectivamente.

A utilização do software Origin auxilia na interpretação destes dados. Através da fórmula abaixo se obtém a concentração de Cr da amostra em mg/L ou ppm, após leitura direta da sua absorção.

$$\text{conc} = [(\text{abs} - A) / B] * \text{fator de diluição}$$

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Preparação da curva padrão de cromo.

A figura 4 mostra a curva de calibração do cromo, utilizando padrões de 2,0 ppm; 4,0 ppm; 6,0 ppm; 8,0 ppm e 10,0.

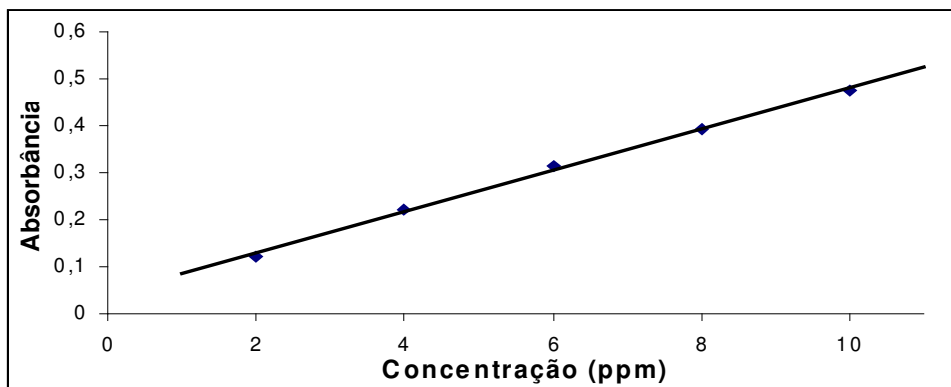


Figura 4 – Curva de calibração do cromo

IV.2. Determinação de cromo no couro

A quantificação de cromo no couro “*in natura*” foi realizada com o objetivo de avaliar os resultados obtidos nas extrações, o que nos garante a validade das análises por balanço de massa.

As amostras de aparas de couro contêm altas concentrações de matéria orgânica, a qual absorve luz, podendo causar um erro analítico durante a determinação por AAS. A eliminação da matéria orgânica presente na amostra foi feita por Digestão Ácida e por calcinação, conforme o seguinte procedimento:

Digestão Ácida - 0,7 g de aparas de couro foram digeridas com água régia até secura 3 vezes, posteriormente dissolvendo a amostra com ácido nítrico.

Calcinação – 0,5 g de aparas de couro foram calcinadas a 450 °C até cinzas, digeridas com ácido nítrico concentrado até secura e dissolvido com ácido nítrico.

As soluções provenientes da digestão ácida e da calcinação foram analisadas por AAS, conforme os resultados da tabela 2.

Tabela 2 – determinação de cromo em aparas de couro

Processo de abertura da amostra	Concentração média de cromo (m/m)
Calcinação	2,265 +/- 0,042 %
Digestão Ácida	2,311 +/- 0,051 %

O presente estudo utilizou um AAS Varian SpectraA50, o qual não possui corretor Zeeman. Para garantir os resultados obtidos nas leituras das amostras foram realizados testes com uma amostra de apara dissolvida em ácido fosfórico a quente, digerida com água régia, feitas diluições necessárias e quantificado cromo no AAS Varian sem corretor Zeeman. Essa mesma solução foi quantificada em um AAS Hitachi modelo 78230 Polarizador Zeeman. Os resultados obtidos foram 376 ppm, e 374 ppm respectivamente.

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que não existe um efeito de matriz após as diluições necessárias para determinação das amostras.

IV.3. Determinação de proteína

A quantificação de proteína foi feita pelo Laboratório de Bioquímica Celular e Molecular da Ufsc com coordenação da prof. Carla I. Tasca. Foi utilizado o método colorimétrico de Bradford que se baseia na formação de um complexo da proteína com o azul brilhante de coomassie. A concentração é determinada frente a padrões de proteína com concentração conhecida pela leitura da absorbância no comprimento de onda de 595 nm (Ausubel, Brent, et al. 1992).

Foram preparadas soluções padrão de proteína de 10, 20, 30 e 40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e lidas as absorções, conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3 – leitura dos padrões de proteína

Concentração (ppm)	Absorção	FC = C/A
10	0,1126	88,81
20	0,1946	102,77
30	0,2716	110,46
40	0,3574	111,92
		FCM = 103,49

Onde:

FC: fator de correção

C: concentração

A: absorção

FCM: fator de correção
médio

Para determinar a concentração das amostras é feita a leitura da absorção nas mesmas condições e utilizando a equação: **Concentração = A . FCM . diluição**

IV.4. Estudo de metodologias para extração de cromo em aparas de couro

Com a finalidade de encontrar um método eficiente e economicamente viável para extrair cromo de aparas de couro, vários procedimentos foram testados. O estudo das varias metodologias se deu de forma dinâmica e o avanço das experiências tomou rumos diferentes nas várias etapas de acordo com as informações obtidas na bibliografia, nos

conhecimentos adquiridos a cada nova experiência e nos conceitos químicos básicos introduzidos pelo grupo de trabalho.

IV.4.1. Extração de cromo com ácidos a frio

Uma desvantagem das extrações a frio é não ser muito enérgica, o que diminui o rendimento, a vantagem porém não conseguir, em geral, solubilizar proteína, o que facilita a separação por simples filtração e a extração acontece de maneira direta.

As extrações foram feitas em diferentes condições de concentração de ácidos, relação de banho, tempo de agitação e pré-tratamento mecânico do couro.

Os vários experimentos realizados mostraram que:

- A concentração do ácido com maior rendimento é 1 M em relação a 0,5 M e 0,1 M;
- Extrações com tempo de agitação em banho dubnoff de 30 horas solubilizam mais de 90 % do rendimento máximo de cromo;
- O pré-tratamento do couro, maceração em liquidificador, praticamente não modifica o rendimento da extração;
- a relação do banho que melhor apresentou resultados foi de 1 g de couro para cada 25 mL da solução do ácido.

A figura 5 mostra os resultados obtidos com diferentes ácidos com concentração 1 M, relação de banho 1g de couro para 25 mL de solução ácida e 48 horas de agitação no banho dubnoff. O cromo foi quantificado na solução remanescente e no couro.

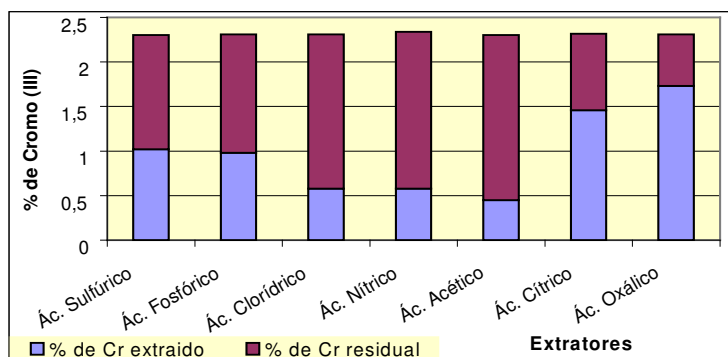


Figura 5 – Extrações a frio com diferentes ácidos

A separação do cromo pode ser feita por precipitação com a adição de uma base na solução remanescente até pH 8 – 9 e posterior filtração.

Os melhores resultados foram obtidos com os ácidos cítrico e oxálico, mas devido ao alto custo dos reagentes não foi dado seqüência a mais estudos com condições semelhantes.

IV.4.2. Extração de cromo com ácidos a quente

Extrações a quente com ácidos são muito enérgicas e solubilizam o cromo e as aparas de couro. Os ácidos testados foram o acético, fosfórico, sulfúrico e nítrico em diversas concentrações com temperaturas de 70 - 90 °C. Todos os ácidos testados com concentrações entre 5 – 10 % conseguem solubilizar as aparas num tempo entre 1 e 3 horas. O ácido sulfúrico, por ser de baixo custo e bom rendimento é um dos melhores ácidos utilizados na extração.

Extrações com ácido a quente requerem normalmente uma posterior separação do cromo e da proteína, assim como qualquer outra extração que solubilize o couro. Uma proposta de separação é estudada no item IV.4.4. deste trabalho.

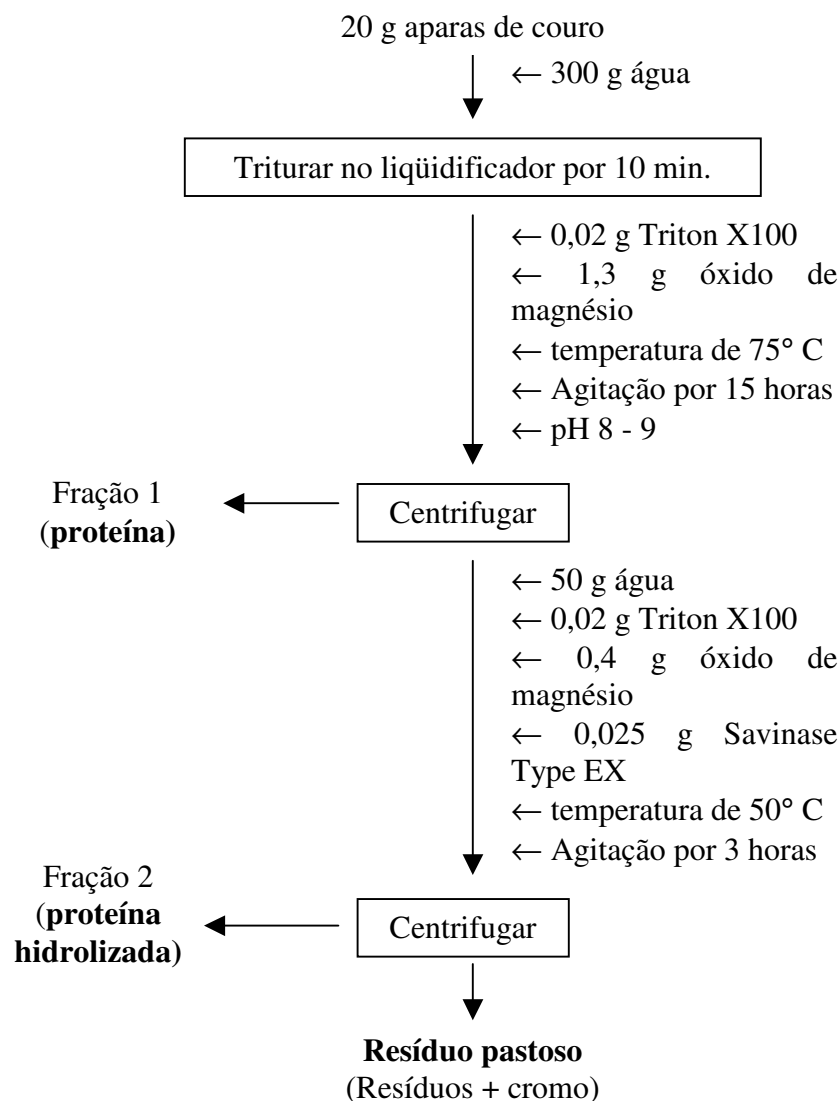
IV.4.3. Extração com base a quente (hidrólise)

O procedimento proposto abaixo em duas etapas se refere a uma hidrolização do couro com óxido de magnésio e precipitação de cromo na forma de óxido, utilizando uma enzima (protease) que auxilia na hidrólise, facilitando assim a extração do cromo. A figura 6 mostra um esquema da primeira etapa do procedimento de extração do cromo.

As aparas de couro, juntamente com a água, são trituradas em um liquidificador para diminuir o tamanho das partículas, aumentando assim a área de contato. Posteriormente são tratadas a 75° C sob agitação por 15 horas em pH 8 – 9 pela adição de óxido de magnésio. A proteína é separada por simples centrifugação, sendo lavado o resíduo de cromo com água e novamente centrifugado e separada mais uma fração de proteína. O restante do material é tratado novamente com óxido de magnésio e uma protease (Savinase Type EX) a 50° C por 3 horas sob agitação. A proteína hidrolisada é

separada por simples centrifugação, sendo lavado o resíduo com água e novamente centrifugado e separada mais uma fração de proteína hidrolisada.

Fig. 6 – esquema de extração de cromo, etapa 1

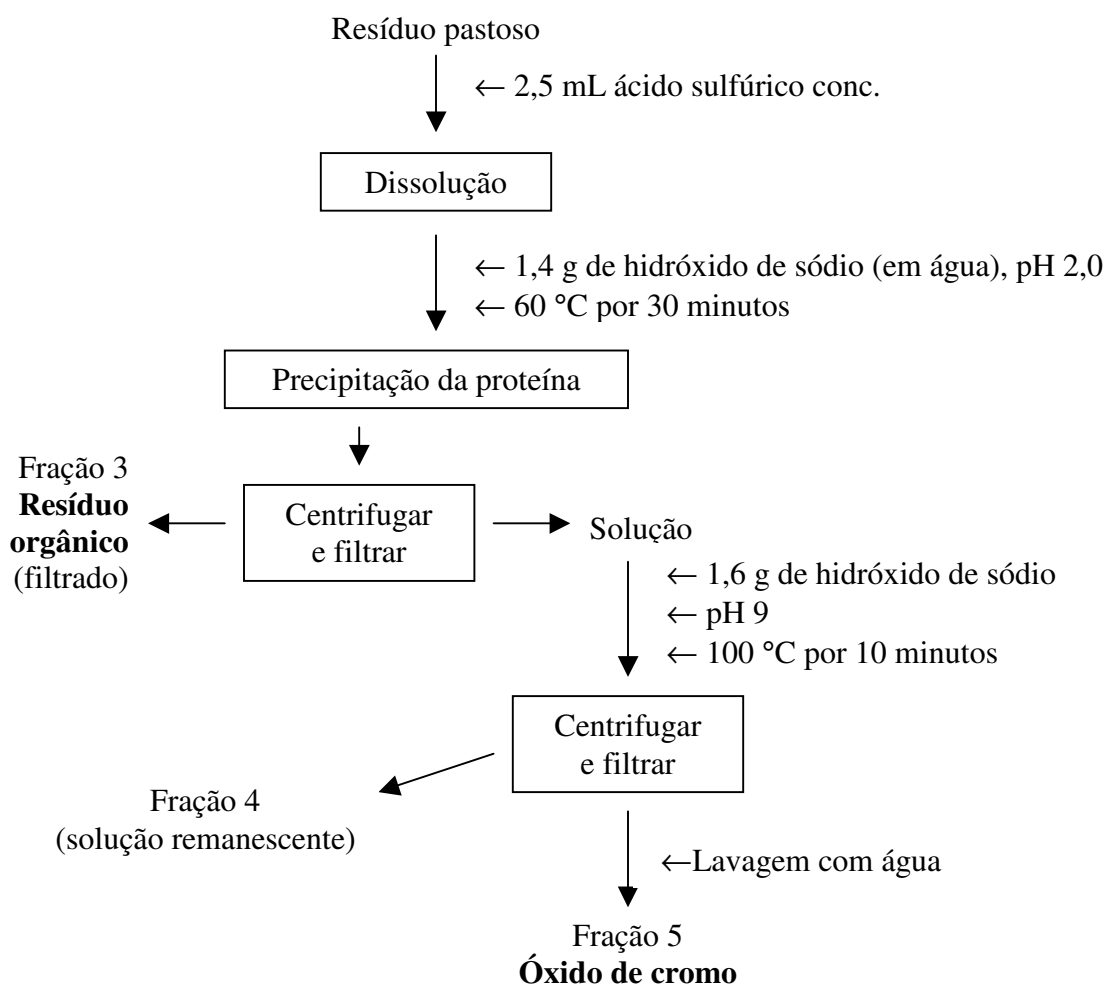


O “resíduo pastoso” por apresentar elevado grau de impureza devido a grande massa obtida foi posteriormente tratado conforme esquema da figura 7.

O resíduo pastoso foi dissolvido com de ácido sulfúrico, sendo regulado o pH para 2 com hidróxido de sódio em solução aquosa, aquecido por 30 minutos a 60 °C e deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Por centrifugação foi precipitado e separado

o resíduo orgânico insolúvel. Na solução remanescente foi adicionado hidróxido de sódio até pH 9, sendo aquecida a 100 °C por 10 minutos. Esta solução foi resfriada a temperatura ambiente, precipitando o cromo. Por centrifugação e filtração foi separado o cromo na forma de óxido sendo lavado com água. A solução filtrada remanescente contém proteína e outras impurezas.

Figura 7 – esquema de purificação de cromo, etapa 2



Nas frações obtidas na etapa 1 e 2 foram quantificados cromo e proteína. Na tabela 4 estão os resultados obtidos.

Tabela 4 – análises das frações obtidas na etapa 1 e 2.

Fração	Volme ou massa da fração	[cromo] (mg/L)	Massa de cromo (g)	% de cromo (m/m) [#]	[proteína] (µg/mL)	Massa de proteína (g)
1	372,0 mL	7,89 +/- 0,03	0,0029 +/- 0,0001	0,014 +/- 0,001	1561,7 +/- 5,6	0,5809 +/- 0,0012
2	250,0 mL	6,35 +/- 0,02	0,0016 +/- 0,0001	0,008 +/- 0,001	1418,8 +/- 4,9	0,3547 +/- 0,0009
3	0,5901 g	68,53 +/- 0,41	0,0135 +/- 0,0004	0,067 +/- 0,003	-	-
4	155,0 mL	15,61 +/- 0,36	0,0024 +/- 0,0002	0,012 +/- 0,001	1390,9 +/- 5,1	0,2156 +/- 0,0008
5	1,5797 g	857,10 +/- 0,48	0,4336 +/- 0,0013	2,159 +/- 0,019	-	-
Perdas ^{##}	100 mL	251,71 +/- 0,37	0,0251 +/- 0,0002	0,125 +/- 0,007	-	-
				2,385 %		1,1512 g

[#]em relação a massa de couro inicial na etapa 1

^{##}cromo que ficou retido nas filtragens e vidrarias solubilizado com ácido nítrico.

O balanço de massa do cromo é de 2,385 %, valor que está muito próximo ao valor quantificado no couro diretamente.

As frações 1, 2 e 4 apresentam proteína praticamente isenta de cromo. Se considerarmos as massas de cromo e de proteína nestas frações, a porcentagem de cromo na proteína é inferior a 0,5 % para todos os casos.

Em aplicações hipotéticas da proteína extraída que requerem níveis de concentração de cromo mais baixos, pode ser utilizado resina de troca iônica para eliminar o cromo residual nesta fração.

V. Conclusões

Com base nos resultados obtidos nos métodos de extração de cromo testados neste trabalho conclui-se que:

- 1) Mesmo com a vantagem de não destruir o couro, o que facilitaria a utilização, as extrações com ácidos a frio não apresentaram bons resultados. Apenas com ácidos carboxílicos conseguiu-se resultados bons, mas o mesmo tem um custo muito elevado, o que descarta a possibilidade de utilização;
- 2) As extrações com ácidos a quente mostraram-se muito enérgicas, solubilizando todo o material de partida em pouco tempo. Este procedimento pode ser melhor estudado visando a separação do cromo e do couro ou até mesmo a simples adição da solução resultante em banhos de curtimento de couro. Porém, somente testes práticos em curtumes poderiam avaliar este procedimento;
- 3) A extração com base a quente apresentou resultados de boa qualidade conseguindo extrair grande parte do cromo. Mesmo extraindo pouca proteína, cerca de 0,581 g na fração proteína e 0,355 g na fração hidrolizada, ambas apresentaram com menos de 0,5 % de cromo presente, se considerarmos as massas sem a água.

VI. Bibliografia

- ANASTAS, P.T. E WARNER, J.C. Green Chemistry. Theory and Practice. Oxford University Press Inc., New York. 2000. 135 p.
- AUSUBEL, Frederick M.; BRENT, Roger; KINGSTON, Robert E., et al. Short protocols in molecular biology. USA. 3 ed, editorial Board. pg. 10-4, 10-5, A1-9, A1-15. 1992.
- BRASIL. Decreto – lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos onde a Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, está inserida. *Diário Oficial* [da República Federativa do Brasil], 30 julho 1986.
- BRIGATTI, M.F.; FRANCHINI, G.; LUGLI, C.; MEDICI, L.; POPPI, L.; TURCI, E. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *Applied Geochemistry*, n. 15, p. 1307-1316, 2000.
- BROWN, DA; GLASS, WK; JAN, MR; MULDER, RMW. Investigation of carboxylic acids for the extraction of chromium (III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry. *Environmental Technology Letters*, Londres, Inglaterra, vol. 7, n.5, p. 289-298, maio/1986.
- CABEZA, LF; TAYLOR, MM; BROWN, EM; MARMER, WN. Chemical modification of protein products isolated from chromium-containing solid tannery waste and resultant influence on physical and functional properties. *Journal of the American Leather Chemists Association*, Cincinnati, Ohio – USA, vol. 94, n.5, p.171-181, julho/1999.
- CARRIO, R; CABEZA, LF; TAYLOR, MM; BROWN, EM; MARMER, WN; GRAU, E; CELMA, PJ; COT, J; MANICH, AM. Treatment of sheepskin chrome shavings: Isolation of high value protein products and reuse of chromium in the tanning process. *Journal of the American Leather Chemists Association*, Cincinnati, Ohio – USA, vol. 94, n.7, p.268-287, setembro/1999.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. Análise instrumental. Rio de Janeiro, 2000.

Comunicação Pessoal. Curtume Viposa, 19 de novembro de 2002.

CONVIGTON, A. Modern Tanning Chemistry. Chemical Society Reviews, p.111 - 126, 1997.

COT, J; MANICH, AM; MARSAL, A; FORT, M; GIRONA,J; CELMA, PJ; CARRIO, R; CHOQUE, R; CABEZA, LF. Processing of collagenic residues. Isolation of gelatin by the action of peroxochromates. Journal of the American Leather Chemists Association, Cincinnati, Ohio – USA, vol. 94, n.4, p.115-127, junho/1999.

CURTIS, M. D.; SHIU, K.; BUTLER, W. M. e HUFFMANN, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* , 108, 3335.1986.

FELTER, S.P.; DOURSON, M.L. Hexavalent chromium contaminated soils: options for risk assessment and risk management. *Regulatory Toxicity and Pharmacology*, n. 25, p. 43-59, 1997.

FIEDLER, Haidi D. Lentz. Método Comum de Extrações Sequenciais de Metais em Sedimentos: estudo sobre a preparação de um material de referência certificado. Universidade de Barcelona, Departamento de Química Analítica. Barcelona, março de 1995.

FRITZEN M.B. Adsorção de Cr(VI) na Interface Água – Minerais Sedimentários. Efeito das Condições de Reação e modelo de adsorção. Florianópolis 2002.

LEE, C.K.; LOW, K. S.; KEK, K.L. Removal of chromium from aqueous solution. *Bioresource Technology*, n 54, p. 183-189, 1995.

- MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils. *Environmental Science Technology*, n 29, p. 505-514, 1995.
- MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo – SP. Editora Edgard Blücher Ltda. 2001. pg 153.
- Portavella, D.M.. Tratamiento de resíduos sólidos industrial y de las águas residuales en la industria del curtido. Universitat Politecnica de Catalunya. Programa de Doutorado em Engenharia Ambiental. Espanha, 1991.
- Projeto couro. Curtumes integrados ao meio ambiente. <http://www.iel-sc.com.br>, acessada em julho de 2002.
- Purdue University, Clean Manufacturing Technology Institute, CMTI. <http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/Technology-Transfer/>, acessada em 27/04/2003.
- SEIGNEUR, C.; CONSTANTINOU, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. *Environmental Science Technology*, n 29, p. 222-231, 1995.
- SEKHAR, KC; SUBRAMANIAN, S; MODAK, JM; NATARAJAN, KA. Removal of metal ions using na industrial biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 53, p. 107-120, 1998.
- SHINE, J.P.; IKA, R.V.; FORD, T.E. Multivalent statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford harbor marine sediments. *Environmental Science Technology*, n 29, p. 1781-1788, 1995.
- SKOOG, Douglas A.; LEARY, James J. Principles of Instrumental Analysis. 4 ed. 1992. cap 10.
- SUNDAR, VJ; RAO, JR; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning – emerging options. *Journal of Cleaner Production*, Adyar, Índia, vol. 10, p. 69-74, 2002.

TAYLOR, Maryann M., CABEZA, Luiza F., BROWN, Eleanor M., et al. Chemical modification of protein products isolated from chromium-containing solid tannery waste and resultant influence on physical and functional properties. Journal of the American Leather Chemists Association, Windmoor, vol. 94, p.171-181, 1999.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Significance. USA : VI Analytical Significance. CRC Press., 1983. 251 p.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, Faculty of Natural Sciences – Division of Chemistry. <http://www.herts.ac.uk/natsci/Cen/DIVPAGE/CleanRes.htm>, acessada em 24 de abril, 2003.

VARIAN AUSTRALIA PTY LTD. Analytical Methods: Flame atomic absorption espectrometry. March 1989. pg 17.

WETLTZ, B. Atomic absorption spectrometry. 3 ed. 1999.